

PCT/JP00/05044

24.08.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

EKU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月12日

REC'D 13 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第228852号

出 願 人

Applicant (s):

イビデン株式会社

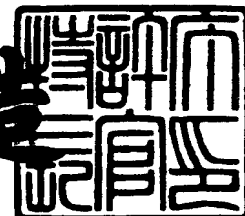
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3078596

【書類名】 特許願

【整理番号】 IB106

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデン株式会社大垣北工場内

【氏名】 小野 嘉隆

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデン株式会社大垣北工場内

【氏名】 島田 憲一

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデン株式会社大垣北工場内

【氏名】 鍾 暉

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100104813

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【選任した代理人】

【識別番号】 100108431

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 加奈子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705255

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プリント配線板、ソルダーレジスト樹脂組成物およびプリント配線板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に少なくとも導体回路が 1 層形成され、最上層にソルダーレジスト層が形成されたプリント配線板であって、  
前記ソルダーレジスト層は、無機フィラーを含有していることを特徴とするプリント配線板。

【請求項 2】 前記無機フィラーは、アルミニウム化合物、カルシウム化合物、カリウム化合物、マグネシウム化合物、および、ケイ素化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種である請求項 1 記載のプリント配線板。

【請求項 3】 前記無機フィラーは、その粒径が 0. 1 ~ 5. 0  $\mu$  m の範囲にある請求項 1 または 2 記載のプリント配線板。

【請求項 4】 前記ソルダーレジスト層には、エラストマーが配合されている請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプリント配線板。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプリント配線板の製造に用いるソルダーレジスト樹脂組成物であって、  
ソルダーレジスト層用樹脂を含むペースト中に無機フィラーが配合されてなることを特徴とするソルダーレジスト樹脂組成物。

【請求項 6】 基板上に少なくとも導体回路が 1 層形成され、最上層にソルダーレジスト層が形成されたプリント配線板の製造方法であって、  
請求項 5 記載のソルダーレジスト樹脂組成物を用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ソルダーレジスト層にクラックや剥離等が発生しにくいプリント配線板、その製造に用いるソルダーレジスト樹脂組成物、および、該プリント配線板の製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

いわゆる多層ビルドアップ配線基板と呼ばれる多層プリント配線板は、セミアデティブ法等により製造されており、コアと呼ばれる0.5～1.5mm程度のガラスクロス等で補強された樹脂基板の上に、銅等による導体回路と層間樹脂絶縁層とを交互に積層することにより作製される。この多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層を介した導体回路間の接続は、バイアホールにより行われている。

【0 0 0 3】

従来、ビルドアップ多層プリント配線板は、例えば、特開平9-130050号公報等の開示された方法により製造されている。

すなわち、まず、銅箔が貼り付けられた銅貼積層板に貫通孔を形成し、続いて無電解銅めっき処理を施すことによりスルーホールを形成する。続いて、基板の表面を導体パターン状にエッチング処理して導体回路を形成し、この導体回路の表面に、無電解めっきやエッチング等により粗化面を形成する。そして、この粗化面を有する導体回路上に樹脂絶縁層を形成した後、露光、現像処理を行ってバイアホール用開口を形成し、その後、UV硬化、本硬化を経て層間樹脂絶縁層を形成する。

【0 0 0 4】

さらに、層間樹脂絶縁層に酸や酸化剤などにより粗化処理を施した後、薄い無電解めっき膜を形成し、この無電解めっき膜上にめっきレジストを形成した後、電解めっきにより厚付けを行い、めっきレジスト剥離後にエッチングを行って、下層の導体回路とバイアホールにより接続された導体回路を形成する。

この工程を繰り返した後、最後に導体回路を保護するためのソルダーレジスト層を形成し、ICチップ等の電子部品やマザーボード等との接続のために開口を露出させた部分にめっき等を施した後、半田ペーストを印刷して半田バンプを形成することにより、ビルドアップ多層プリント配線板の製造を完了する。

【0 0 0 5】

このようにして製造された多層プリント配線板は、ICチップを載置した後、リフローさせて、半田バンプとICチップのパッドとを接続し、ICチップの下に

アンダーフィル（樹脂層）を形成し、ＩＣチップの上に樹脂等からなる封止層を形成することによりＩＣチップが搭載された半導体装置の製造を完了する。

【０００６】

こうようにして製造された半導体装置では、通常、それぞれの層の材質に起因して、それぞれの層において膨張率（線膨張係数）が異なる。すなわち、ＩＣチップ、アンダーフィル、層間樹脂絶縁層の線膨張係数は、通常、 $20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下であるが、ソルダーレジスト層は使用する樹脂の違い等に起因して、線膨張係数が $60 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と高く、最も高いものでは、 $100 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ を超えるものもある。

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

このような構成の半導体装置を作動させると、ＩＣチップが発熱し、この熱がアンダーフィルを経て、ソルダーレジスト層、層間樹脂絶縁層等に伝わり、これらの層は、温度の上昇により熱膨張する。

この際、ＩＣチップとアンダーフィルとは、線膨張係数に殆ど差がないため、昇温による膨張の程度は余り変わらず、両者の熱膨張差に起因した大きな応力は発生しないが、アンダーフィルや層間樹脂絶縁層と、これらに挟まれたソルダーレジスト層は、互いに線膨張係数が大きく異なるため、熱膨張の程度も大きく異なり、それに伴ってソルダーレジスト層に大きな応力が発生し、場合によっては、ソルダーレジスト層にクラックや剥離が発生してしまう。

【０００８】

このようなクラックや剥離は、半田バンプを形成する際の加熱等によっても発生することがあり、また、プリント配線板を過酷な条件にさらすヒートサイクル試験や高温高湿下での信頼性試験では、クラック等がより発生しやすくなる。

クラックが発生してしまうと、ソルダーレジスト層下の導体回路と半田バンプ等との絶縁性を保つことができず、絶縁性や信頼性の低下を招いてしまう。

【０００９】

本発明は、上述の問題を解決するためになされたものであり、その目的は、プリント配線板の製造工程や該プリント配線板にＩＣチップを搭載した後において、

ソルダーレジスト層と他の部分との熱膨張差に起因するクラック等の発生のないプリント配線板、該プリント配線板の製造に用いられるソルダーレジスト樹脂組成物、および、該ソルダーレジスト樹脂組成物を用いたプリント配線板の製造方法を提案することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、プリント配線板に無機フィラーを含有したソルダーレジスト層を形成することにより、ソルダーレジスト層の熱膨張率を低下させ、その周囲に存在する層間樹脂絶縁層等との線膨張係数の差を小さくすることができ、その結果、プリント配線板の製造工程や製造したプリント配線板にICチップ等の電子部品を搭載した後におけるソルダーレジスト層のクラックの発生等を防止することが可能であることを見だし、以下に示す内容を要旨構成とする発明に到達した。

【0011】

即ち、本発明のプリント配線板は、基板上に少なくとも導体回路が1層形成され、最上層にソルダーレジスト層が形成されたプリント配線板であって、上記ソルダーレジスト層は、無機フィラーを含有することを特徴とする。

【0012】

上記プリント配線板において、上記無機フィラーは、アルミニウム化合物、カルシウム化合物、カリウム化合物、マグネシウム化合物、および、ケイ素化合物からなる群から選択された少なくとも1種であることが望ましい。

また、上記無機フィラーは、その粒径が0.1～5.0  $\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましく、0.3～2.0  $\mu\text{m}$ の範囲にあることが特に望ましい。

【0013】

本発明のソルダーレジスト樹脂組成物は、上記プリント配線板の製造に用いるソルダーレジスト樹脂組成物であって、

ソルダーレジスト層用樹脂を含むペースト中に無機フィラーが配合されてなることを特徴とする。

【0014】

本発明のプリント配線板の製造方法は、基板上に少なくとも導体回路が 1 層形成され、最上層に溶剤レジスト層が形成されたプリント配線板の製造方法であって、

上記溶剤レジスト樹脂組成物を用いることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明のプリント配線板は、基板上に少なくとも導体回路が 1 層形成され、最上層に溶剤レジスト層が形成されたプリント配線板であって、

上記溶剤レジスト層は、無機フィラーを含有することを特徴とする。

【0016】

上記プリント配線板によれば、溶剤レジスト層が無機フィラーを含有するので、上記溶剤レジスト層は、この無機フィラーに起因して熱膨張率が低下し、周囲に存在する層間樹脂絶縁層やアンダーフィル等との線膨張率の差が小さくなり、その結果、プリント配線板の製造工程や製造したプリント配線板に IC チップ等の電子部品を搭載した後における溶剤レジスト層のクラックや剥離の発生等を防止することができる。

【0017】

すなわち、上記無機フィラーは、線膨張係数が溶剤レジスト層を構成する樹脂と比べて低いため、溶剤レジスト層が熱により膨張し、アンダーフィルや層間樹脂絶縁層等との線膨張係数の差に起因して溶剤レジスト層に大きな内部応力が発生した際、それを緩和する役割を果たすことになる。このように、無機フィラーにより、溶剤レジスト層の内部応力が緩和される結果、溶剤レジスト層にクラックや剥離が発生するのを防止することができる。

【0018】

上記無機フィラーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、アルミニウム化合物、カルシウム化合物、カリウム化合物、マグネシウム化合物、ケイ素化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0019】



上記アルミニウム化合物としては、例えば、アルミナ、水酸化アルミニウム等が挙げられ、上記カルシウム化合物としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。

## 【0020】

上記カリウム化合物としては、例えば、炭酸カリウム等が挙げられ、上記マグネシウム化合物としては、例えば、マグネシア、ドロマイト、塩基性炭酸マグネシウム等が挙げられ、上記ケイ素化合物としては、例えば、シリカ、ゼオライト等が挙げられる。

## 【0021】

上記無機フィラーの形状としては、特に限定されるものではないが、例えば、球状、楕円球状、多面体状等が挙げられる。このなかでは、先端が尖っているとクラックが発生しやすいことから、球状、楕円球状等が望ましい。

## 【0022】

上記無機フィラーの大きさは、最も長い部分の長さ（または直径）が0.1～5.0  $\mu\text{m}$ の範囲のものが望ましい。0.1  $\mu\text{m}$ 未満では、ソルダーレジスト層が熱膨張した際に発生する内部応力を緩和するのが難しく、熱膨張率が調整できず、5.0  $\mu\text{m}$ を超えると、ソルダーレジスト層自体が硬く脆くなり、また、光硬化や熱硬化を行う際に、無機フィラーが樹脂同士の反応を阻害し、その結果、クラックが発生しやすくなってしまう。このような点から、無機フィラーは、透明のものがより好ましい。

## 【0023】

上記無機フィラーとして、 $\text{SiO}_2$ を配合する際には、その配合量は、3～50重量%の範囲が好ましい。3重量%未満では、ソルダーレジスト層の熱膨張係数が低下せず、一方、50重量%を超えると解像度が落ちて開口部に異常をきたす。より好ましくは、5～40重量%である。

また、ソルダーレジスト層中の無機フィラーの含有割合は、5～40重量%が好ましい。無機フィラーを上記含有割合で用いることにより、効果的にソルダーレジスト層の線膨張係数を低下させることができ、熱膨張により発生する応力を効果的に緩和することができる。

【 0 0 2 4 】

さらに、ソルダーレジスト層には、エラストマーからなる樹脂を配合することが望ましい。エラストマー自身が柔軟性、反発弾性に富んでいるため、応力を受けてもその応力を吸収し、または、応力が緩和されるので、クラック、剥離を防止することができる。また、海島構造とすることにより、その応力に起因するクラック、剥離を防止することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明で使用されるエラストマーとしては、例えば、天然ゴム、合成ゴム、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が挙げられる。特に、応力を十分に緩和することができるのは、熱硬化性樹脂からなるエラストマーである。

上記熱硬化性樹脂からなるエラストマーとしては、例えば、ポリエステル系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、フッ素系エラストマー、アミド系エラストマー、オレフィン系エラストマー等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

本発明のプリント配線板を構成するソルダーレジスト層は、上記無機フィラー、エラストマーのほかに、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との複合体等を含有してもよい。このような樹脂層としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂の（メタ）アクリレート、2官能性（メタ）アクリル酸エステルモノマー、分子量500～5000程度の（メタ）アクリル酸エステルの重合体、ビスフェノール型エポキシ樹脂等からなる熱硬化性樹脂、多価アクリル系モノマー等の感光性モノマー等からなる組成物を重合、硬化させたもの等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

上記2官能性（メタ）アクリル酸エステルモノマーとしては特に限定されず、例えば、各種ジオール類のアクリル酸またはメタクリル酸のエステルなどが挙げられ、市販品としては、日本化薬社製のR-604、PM2、PM21などが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

上記ノボラック型エポキシ樹脂の（メタ）アクリレートとしては、例えば、フェ

ノールノボラックやクレゾールノボラックのグリシジルエーテルを、アクリル酸やメタクリル酸などと反応させたエポキシ樹脂などが挙げられる。

【0029】

次に、本発明のソルダーレジスト樹脂組成物について説明する。

本発明のソルダーレジスト樹脂組成物は、ソルダーレジスト層用樹脂を含むペースト中に無機フィラーが配合されてなることを特徴とする。

【0030】

無機フィラーとしては、上述したものをを用いることができる。また、その配合量は、形成されたソルダーレジスト層中の含有割合が、5～20重量%となる量が好ましい。

【0031】

本発明のソルダーレジスト樹脂組成物は、上記無機フィラーのほかに、上記したノボラック型エポキシ樹脂の（メタ）アクリレート、イミダゾール硬化剤、2官能性（メタ）アクリル酸エステルモノマー、分子量500～5000程度の（メタ）アクリル酸エステルの重合体、ビスフェノール型エポキシ樹脂等からなる熱硬化性樹脂、多価アクリル系モノマー等の感光性モノマー、グリコールエーテル系溶剤などを含むペースト状の流動体であることが望ましく、その粘度は25℃で1～10Pa・sに調整されていることが望ましい。

【0032】

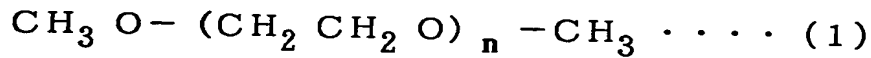
上記イミダゾール硬化剤としては特に限定されるものではないが、25℃で液状であるイミダゾール硬化剤を用いることが望ましい。粉末では均一混練が難しく、液状の方が均一に混練できるからである。

このような液状イミダゾール硬化剤としては、例えば、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール（四国化成社製、1B2MZ）、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成社製、2E4MZ-CN）、4-メチル-2-エチルイミダゾール（四国化成社製、2E4MZ）などが挙げられる。

【0033】

上記グリコールエーテル系溶剤としては、例えば、下記の一般式（1）に示す化学構造を有するものが望ましく、具体的には、ジエチレングリコールジメチルエ

ーテル (DMDG) およびトリエチレングリコールジメチルエーテル (DMTG) から選ばれる少なくとも1種を用いることがより望ましい。これらの溶剤は、30～50℃程度の加温により重合開始剤であるベンゾフェノン、ミヒラーケトン、エチルアミノベンゾフェノンを完全に溶解させることができるからである。



(上記式中、nは1～5の整数である。)

【0034】

このようなソルダーレジスト樹脂組成物を用いてソルダーレジスト層を形成する際には、まず、後述する工程により、導体回路および層間樹脂絶縁層が複数層形成され、最上層に導体回路が形成された基板に、上記組成を有するペーストをロールコータ法等により塗布し、乾燥させる。この後、下の導体回路の所定位置に相当するソルダーレジスト層の部分に、半田バンプ形成用の開口を形成し、必要によって、硬化処理を行うことにより、ソルダーレジスト層を形成する。

【0035】

このソルダーレジスト層を構成する樹脂または樹脂の複合体の線膨張係数は、 $60 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と高いが、この層中に上記無機フィラーを含有させることにより、線膨張係数を $40 \sim 50 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 程度まで低下させることができる。

【0036】

次に、本発明のプリント配線板の製造方法について、簡単に説明する。

(1) 本発明のプリント配線板の製造方法においては、まず、絶縁性基板の表面に導体回路が形成された基板を作製する。

【0037】

絶縁性基板としては、樹脂基板が望ましく、具体的には、例えば、ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、ビスマレイミド-トリアジン樹脂基板、フッ素樹脂基板、セラミック基板、銅貼積層板などが挙げられる。

本発明では、この絶縁性基板にドリル等で貫通孔を設け、該貫通孔の壁面および銅箔表面に無電解めっきを施して表面導電膜およびスルーホールを形成する。無電解めっきとしては銅めっきが好ましい。

【 0 0 3 8 】

この無電解めっきの後、通常、スルーホール内壁および電解めっき膜表面の粗化形成処理を行う。粗化形成処理方法としては、例えば、黒化（酸化）－還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液によるスプレー処理、Cu－Ni－P針状合金めっきによる処理などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

(2) 次に、無電解めっきが施された基板上に導体回路形状のエッチングレジストを形成し、エッチングを行うことにより導体回路を形成する。次に、この導体回路が形成された基板表面に樹脂充填剤を塗布、乾燥させて半硬化状態とした後、研磨を行い、樹脂充填材の層を研削するとともに、導体回路の上部も研削し、基板の両主面を平坦化する。この後、樹脂充填材の層を完全硬化する。

なお、樹脂充填材の層を形成する際、導体回路非形成部分に開口が形成されたマスクを用い、エッチングにより凹部が形成された導体回路非形成部分のみを樹脂充填剤で充填し、その後、上記した研磨処理等を行ってもよい。

【 0 0 4 0 】

(3) 次に、導体回路上に粗化層または粗化面（以下、粗化層という）を形成する。粗化処理方法としては、例えば、黒化（酸化）－還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液によるスプレー処理、Cu－Ni－P合金めっきによる処理などが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

(4) ついで、形成された粗化層表面に、必要により、スズ、亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、タリウム、鉛等からなる被覆層を無電解めっき、蒸着などにより形成する。上記被覆層を0.01～2μmの範囲で析出させることにより、層間絶縁層から露出した導体回路を粗化液やエッチング液から保護し、内層パターンの変色、溶解を確実に防止することができるからである。

【 0 0 4 2 】

(5) この後、粗化層が形成された導体回路上に層間樹脂絶縁層を設ける。層間樹脂絶縁層の材料としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の一部を感光化した樹脂またはこれらの複合樹脂を使用することができる。

層間絶縁層は、未硬化の樹脂を塗布して形成してもよく、また、未硬化の樹脂フィルムを熱圧着して形成してもよい。さらに、未硬化の樹脂フィルムの片面に銅箔などの金属層が形成された樹脂フィルムを貼付してもよい。このような樹脂フィルムを使用する場合は、バイアホール形成部分の金属層をエッチングした後、レーザー光を照射して開口を設ける。金属層が形成された樹脂フィルムとしては、樹脂付き銅箔などを使用することができる。

【0043】

上記層間絶縁層を形成する際に、無電解めっき用接着剤層を使用することができる。この無電解めっき用接着剤は、硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蛸つぼ状のアンカーからなる粗化面を形成できるからである。

【0044】

上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された上記耐熱性樹脂粒子としては、(a) 平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以下の耐熱性樹脂粉末、(b) 平均粒径が  $2\ \mu\text{m}$  以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、(c) 平均粒径が  $2\sim 10\ \mu\text{m}$  の耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が  $2\ \mu\text{m}$  以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、(d) 平均粒径が  $2\sim 10\ \mu\text{m}$  の耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が  $2\ \mu\text{m}$  以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、(e) 平均粒径が  $0.1\sim 0.8\ \mu\text{m}$  の耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が  $0.8\ \mu\text{m}$  を超え、 $2\ \mu\text{m}$  未満の耐熱性樹脂粉末との混合物、(f) 平均粒径が  $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$  の耐熱性粉末樹脂粉末を用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成することができるからである。

【0045】

上記酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂としては、「熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」または「感光性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」などが望ましい。前者については耐熱性が高く、後者についてはバイアホール用の開口をフォトリソグラフィにより形成できるからである。

【 0 0 4 6 】

上記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂などを使用することができる。また、感光化した樹脂としては、メタクリル酸やアクリル酸などと熱硬化基をアクリル化反応させたものが挙げられる。特にエポキシ樹脂をアクリレート化したものが最適である。

エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、などのノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変成した脂環式エポキシ樹脂などを使用することができる。

【 0 0 4 7 】

熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリスルホン（PSF）、ポリフェニレンスルホン（PPS）、ポリフェニレンサルファイド（PPES）、ポリフェニルエーテル（PPE）、ポリエーテルイミド（PI）、フッ素樹脂などを使用することができる。

熱硬化性樹脂（感光性樹脂）と熱可塑性樹脂の混合割合は、熱硬化性樹脂（感光性樹脂）／熱可塑性樹脂＝95／5～50／50が望ましい。耐熱性を損なうことなく、高い靱性値を確保できるからである。

【 0 0 4 8 】

上記耐熱性樹脂粒子の混合重量比は、耐熱性樹脂マトリックスの固形分に対して5～50重量％が望ましく、10～40重量％がさらに望ましい。

耐熱性樹脂粒子は、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂）、エポキシ樹脂などが望ましい。

【 0 0 4 9 】

(6) 次に、層間絶縁樹脂層を硬化する一方で、その層間樹脂層にはバイアホール形成用の開口を設ける。

層間絶縁樹脂層の開口は、無電解めっき用接着剤の樹脂マトリックスが熱硬化樹脂である場合は、レーザー光や酸素プラズマ等を用いて行い、感光性樹脂である場合には、露光現像処理にて行う。なお、露光現像処理は、バイアホール形成のための円パターンが描画されたフォトマスク（ガラス基板がよい）を、円パターン側を感光性の層間樹脂絶縁層の上に密着させて載置した後、露光し、現像処理

液に浸漬するか、現像処理液をスプレーすることにより行う。

充分な凹凸形状の粗化面を有する導体回路上に形成された層間樹脂絶縁層を硬化させることにより、導体回路との密着性に優れた層間樹脂絶縁層を形成することができる。

【0050】

(7) 次に、バイアホール用開口を設けた層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）の表面を粗化する。通常、粗化は、無電解めっき用接着剤層の表面に存在する耐熱性樹脂粒子を酸または酸化剤で溶解除去することにより行う。

酸処理等により形成する粗化面の高さは、 $R_{max} = 0.01 \sim 20 \mu m$ が望ましい。導体回路との密着性を確保するためである。特にセミアディティブ法では、 $0.1 \sim 5 \mu m$ が望ましい。密着性を確保しつつ、無電解めっき膜を除去することができるからである。

【0051】

上記酸処理を行う際には、リン酸、塩酸、硫酸、または、蟻酸や酢酸などの有機酸を用いることができ、特に有機酸を用いるのが望ましい。粗化形成処理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。

上記酸化処理は、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム等）を用いることが望ましい。

【0052】

(8) 次に、粗化した層間絶縁樹脂上の全面に薄付けの無電解めっき膜を形成する。この無電解めっき膜は、無電解銅めっきが好ましく、その厚みは、 $1 \sim 5 \mu m$ が望ましく、 $2 \sim 3 \mu m$ がより望ましい。

【0053】

(9) さらに、この上にめっきレジストを配設する。めっきレジストとしては、市販の感光性ドライフィルムや液状レジストを使用することができる。

そして、感光性ドライフィルムを貼り付けた後、液状レジストを塗布した後、紫外線露光処理を行い、アルカリ水溶液で現像処理する。

【0054】

(10) ついで、上記処理を行った基板を電気めっき液に浸漬した後、無電解めっき



層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとして直流電気めっきを行い、バイアホール用開口をめっき充填するとともに、上層導体回路を形成する。

電解めっきとしては、電解銅めっきが好ましく、その厚みは、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0055】

(11) ついで、めっきレジストを強アリカリ水溶液で剥離した後にエッチングを行い、無電解めっき層を除去することにより、上層導体回路およびバイアホールを独立パターンとする。

上記エッチング液としては、硫酸／過酸化水素水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩の水溶液が使用される。

なお、非導体回路部分に露出したパラジウム触媒核は、クロム酸、硫酸、過酸化水素等により溶解除去する。

#### 【0056】

(12) 必要により、(3) ～ (11) の工程を繰り返し、最上層の導体回路に上記(3) の工程と同様の条件で無電解めっきやエッチング等を施し、最上層の導体回路上に粗化層または粗化面を形成する。

#### 【0057】

次に、最上層の導体回路を含む基板面に上述したソルダーレジスト樹脂組成物を用い、ロールコータ法等によりソルダーレジスト樹脂組成物を塗布し、上述した開口処理、硬化処理等を行うことにより、ソルダーレジスト層を形成する。

そしてこの後、ソルダーレジスト層の開口部分に半田バンプを形成することによりプリント配線板の製造を終了する。

なお、製品認識文字などを形成するための文字印刷工程やソルダーレジスト層の改質のために、酸素や四塩化炭素などのプラズマ処理を適時行ってもよい。

以上の方法は、セミアディティブ法によるものであるが、フルアディティブ法を採用してもよい。

#### 【0058】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

(実施例 1)

A. 無電解めっき用接着剤の調製 (上層用接着剤)

(i) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬社製、分子量: 2500) の 25% アクリル化物を 80 重量% の濃度でジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) に溶解させた樹脂液 35 重量部、感光性モノマー (東亜合成社製、アロニックス M315) 3.15 重量部、消泡剤 (サンノブコ社製 S-65) 0.5 重量部および N-メチルピロリドン (NMP) 3.6 重量部を容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

【0059】

(ii) ポリエーテルスルフォン (PES) 12 重量部、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成社製、ポリマーボール) の平均粒径  $1.0 \mu\text{m}$  のもの 7.2 重量部および平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  のもの 3.09 重量部を別の容器にとり、攪拌混合した後、さらに NMP 30 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、別の混合組成物を調製した。

【0060】

(iii) イミダゾール硬化剤 (四国化成社製、2E4MZ-CN) 2 重量部、光重合開始剤 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュアー I-907) 2 重量部、光増感剤 (日本化薬社製、DET-X-S) 0.2 重量部および NMP 1.5 重量部をさらに別の容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

そして、(i)、(ii) および (iii) で調製した混合組成物を混合することにより無電解めっき用接着剤を得た。

【0061】

B. 無電解めっき用接着剤の調製 (下層用接着剤)

(i) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬社製、分子量: 2500) の 25% アクリル化物を 80 重量% の濃度でジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) に溶解させた樹脂液 35 重量部、感光性モノマー (東亜合成社製、アロニックス M315) 4 重量部、消泡剤 (サンノブコ社製 S-65) 0.5 重量部および N-メチルピロリドン (NMP) 3.6 重量部を容器にとり、

攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

【0062】

(ii) ポリエーテルスルホン (PES) 12 重量部、および、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成社製、ポリマーボール) の平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  のもの 14.49 重量部を別の容器にとり、攪拌混合した後、さらに NMP 30 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、別の混合組成物を調製した。

【0063】

(iii) イミダゾール硬化剤 (四国化成社製、2E4MZ-CN) 2 重量部、光重合開始剤 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュアー I-907) 2 重量部、光増感剤 (日本化薬社製、DET-X-S) 0.2 重量部および NMP 1.5 重量部をさらに別の容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

そして、(i)、(ii) および (iii) で調製した混合組成物を混合することにより無電解めっき用接着剤を得た。

【0064】

#### C. 樹脂充填材の調製

(i) ビスフェノール F 型エポキシモノマー (油化シェル社製、分子量: 310、YL983U) 100 重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径が  $1.6 \mu\text{m}$  で、最大粒子の直径が  $15 \mu\text{m}$  以下の  $\text{SiO}_2$  球状粒子 (アドマテックス社製、CRS 1101-CE) 170 重量部およびレベリング剤 (サンノブコ社製、ペレノール S4) 1.5 重量部を容器にとり、攪拌混合することにより、その粘度が  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  で  $40 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の樹脂充填材を調製した。

なお、硬化剤として、イミダゾール硬化剤 (四国化成社製、2E4MZ-CN) 6.5 重量部を用いた。

【0065】

#### D. プリント配線板の製造方法

(1) 厚さ  $1 \text{ mm}$  のガラスエポキシ樹脂または BT (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる基板 1 の両面に  $18 \mu\text{m}$  の銅箔 8 がラミネートされている銅貼積層

板を出発材料とした（図 1（a）参照）。まず、この銅貼積層板をドリル削孔し、無電解めっき処理を施し、パターン状にエッチングすることにより、基板 1 の両面に下層導体回路 4 とスルーホール 9 を形成した。

【0066】

(2) スルーホール 9 および下層導体回路 4 を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、 $\text{NaOH}$ （ $10\text{ g/l}$ ）、 $\text{NaClO}_2$ （ $40\text{ g/l}$ ）、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ （ $6\text{ g/l}$ ）を含む水溶液を黒化浴（酸化浴）とする黒化处理、および、 $\text{NaOH}$ （ $10\text{ g/l}$ ）、 $\text{NaBH}_4$ （ $6\text{ g/l}$ ）を含む水溶液を還元浴とする還元処理を行い、そのスルーホール 9 を含む下層導体回路 4 の全表面に粗化面 4 a、9 a を形成した（図 1（b）参照）。

【0067】

(3) 上記 C に記載した樹脂充填材を調製した後、この樹脂充填材 10 を、基板の片面にロールコータを用いて塗布することにより、下層導体回路 4 間あるいはスルーホール 9 内に充填し、加熱乾燥させた後、他方の面についても同様に樹脂充填剤 10 を導体回路 4 間あるいはスルーホール 9 内に充填し、加熱乾燥させた（図 1（c）参照）。

【0068】

(4) 上記(3)の処理を終えた基板の片面を、#600のベルト研磨紙（三共理化学社製）を用いたベルトサンダー研磨により、導体回路外縁部に形成された樹脂充填材 10 の層や導体回路非形成部に形成された樹脂充填材 10 の層の上部を研磨し、ついで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。

なお、必要に応じて、研磨の前後にエッチングを行い、スルーホール 9 のランド 9 a および下層導体回路 4 に形成された粗化面 4 a を平坦化してもよい。

この後、 $100^\circ\text{C}$ で1時間、 $150^\circ\text{C}$ で1時間の加熱処理を行い、樹脂充填材の層を完全に硬化させた。

【0069】

このようにして、スルーホール 9 や導体回路非形成部に形成された樹脂充填材 10 の表層部および下層導体回路 4 の表面を平坦化し、樹脂充填材 10 と下層導体

回路 4 の側面 4 a とが粗化面を介して強固に密着し、またスルーホール 9 の内壁面 9 a と樹脂充填材 1 0 とが粗化面を介して強固に密着した絶縁性基板を得た（図 1（d）参照）。

【0 0 7 0】

(5) 次に、上記工程により導体回路を形成した絶縁性基板を、アルカリ脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸とからなる触媒溶液で処理して、Pd 触媒を付与し、この触媒を活性化した。

【0 0 7 1】

次に、硫酸銅 ( $3.9 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ )、硫酸ニッケル ( $3.8 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ )、クエン酸ナトリウム ( $7.8 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ )、次亜リン酸ナトリウム ( $2.3 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ )、界面活性剤（日信化学工業社製、サーフィノール 465） ( $1.0 \text{g/l}$ ) を含む水溶液からなる  $\text{pH} = 9$  の無電解銅めっき浴に基板を浸漬し、浸漬 1 分後に、4 秒あたりに 1 回の割合で縦および横方向に振動させて、下層導体回路およびスルーホールのランドの表面に、Cu-Ni-P からなる針状合金の粗化層 1 1 を設けた（図 2（a）参照）。

【0 0 7 2】

(6) さらに、ハウフッ化スズ ( $0.1 \text{mol/l}$ )、チオ尿素 ( $1.0 \text{mol/l}$ ) を含む温度  $35^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 1.2$  のスズ置換めっき液を用い、浸漬時間 10 分で Cu-Sn 置換反応させ、粗化層の表面に厚さ  $0.3 \mu\text{m}$  の Sn 層を設けた。ただし、この Sn 層については、図示しない。

【0 0 7 3】

(7) 基板の両面に、上記 B において記載した下層用の無電解めっき用接着剤（粘度： $1.5 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ）を調製後 24 時間以内にロールコータを用いて塗布し、水平状態で 20 分間放置してから、 $60^\circ\text{C}$  で 30 分の乾燥を行った。次いで、上記 A において記載した上層用の無電解めっき用接着剤（粘度： $7 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ）を調製後 24 時間以内にロールコータを用いて塗布し、同様に水平状態で 20 分間放置してから、 $60^\circ\text{C}$  で 30 分の乾燥を行い、厚さ  $35 \mu\text{m}$  の無電解めっき用接着剤の層 2 a、2 b を形成した（図 2（b）参照）。

【0 0 7 4】

(8) 上記(7) で無電解めっき用接着剤の層を形成した基板の両面に、直径  $85\ \mu\text{m}$  の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により  $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$  強度で露光した後、DMDG 溶液でスプレー現像した。この後、さらに、この基板を超高圧水銀灯により  $3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$  強度で露光し、 $100^\circ\text{C}$  で 1 時間、 $120^\circ\text{C}$  で 1 時間、 $150^\circ\text{C}$  で 3 時間の加熱処理を施し、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた直径  $85\ \mu\text{m}$  のバイアホール用開口 6 を有する厚さ  $35\ \mu\text{m}$  の層間樹脂絶縁層 2 を形成した (図 2 (c) 参照)。なお、バイアホールとなる開口には、スズめっき層を部分的に露出させた。

【0075】

(9) バイアホール用開口 6 を形成した基板を、クロム酸水溶液 ( $7500\text{ g}/\text{l}$ ) に 19 分間浸漬し、層間樹脂絶縁層の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去してその表面を粗化し、粗化面を得た。その後、中和溶液 (シブレイ社製) に浸漬してから水洗いした (図 2 (d) 参照)。

さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒 (アトテック社製) を付与することにより、層間絶縁材層の表面およびバイアホール用開口の内壁面に触媒核を付着させた。

【0076】

(10) 次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ  $0.6\sim 1.2\ \mu\text{m}$  の無電解銅めっき膜 12 を形成した (図 3 (a) 参照)。

〔無電解めっき水溶液〕

EDTA	$0.08\ \text{mol}/\text{l}$
硫酸銅	$0.03\ \text{mol}/\text{l}$
HCHO	$0.05\ \text{mol}/\text{l}$
NaOH	$0.05\ \text{mol}/\text{l}$
$\alpha$ 、 $\alpha'$ -ピピリジル	$80\ \text{mg}/\text{l}$
PEG	$0.10\ \text{g}/\text{l}$

(ポリエチレングリコール)

〔無電解めっき条件〕

65℃の液温度で20分

【0077】

(11)市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜12に貼り付け、マスクを載置して、 $100\text{ mJ/cm}^2$ で露光し、0.8%炭酸ナトリウム水溶液で現像処理することにより、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のめっきレジスト3を設けた(図3(b)参照)。

【0078】

(12)ついで、レジスト非形成部に以下の条件で電気銅めっきを施し、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の電気銅めっき膜13を形成した(図3(c)参照)。

〔電気めっき水溶液〕

硫酸 2.24 mol/l

硫酸銅 0.26 mol/l

添加剤 19.5 ml/l

(アトテックジャパン社製、カバラシドHL)

〔電気めっき条件〕

電流密度 1 A/dm<sup>2</sup>

時間 65 分

温度  $22 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

【0079】

(13)さらにめっきレジストを5%KOH水溶液で剥離除去した後、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、独立の上層導体回路5(バイアホール7を含む)とした(図3(d)参照)。

【0080】

(14)導体回路を形成した基板に対し、上記(5)と同様の処理を行い、導体回路の表面に厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ のCu-Ni-Pからなる合金粗化層11を形成した(図4(a)参照)。

(15)続いて、上記(6)～(14)の工程を、繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成した。(図4(b)～図5(b)参照)。

## 【0081】

(16)次に、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）に60重量%の濃度になるように溶解させた、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量：4000）46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル社製、商品名：エピコート1001）15重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成社製、商品名：2E4MZ-CN）1.6重量部、感光性モノマーである多官能アクリルモノマー（日本化薬社製、商品名：R604）3重量部、同じく多価アクリルモノマー（共栄化学社製、商品名：DPE6A）1.5重量部、無機フィラーとして、最も長い部分の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ の楕円球状のアルミナ粒子12.0重量部、分散系消泡剤（サンノブコ社製、商品名：S-65）0.71重量部を容器にとり、攪拌、混合して混合組成物を調製し、この混合組成物に対して光重合開始剤としてベンゾフェノン（関東化学社製）2.0重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学社製）0.2重量部を加えて、粘度を $25^{\circ}\text{C}$ で $2.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整したソルダーレジスト樹脂組成物を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器社製、DVL-B型）で60rpmの場合はローターNo. 4、6rpmの場合はローターNo. 3によった。

## 【0082】

(17)次に、多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を $20\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、 $70^{\circ}\text{C}$ で20分間、 $70^{\circ}\text{C}$ で30分間の条件で乾燥処理を行った後、ソルダーレジスト開口部のパターンが描画された厚さ5mmのフォトマスクをソルダーレジスト層に密着させて $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線で露光し、DMTG溶液で現像処理し、 $200\mu\text{m}$ の直径の開口を形成した。

そして、さらに、 $80^{\circ}\text{C}$ で1時間、 $100^{\circ}\text{C}$ で1時間、 $120^{\circ}\text{C}$ で1時間、 $150^{\circ}\text{C}$ で3時間の条件でそれぞれ加熱処理を行ってソルダーレジスト層を硬化させ、半田パッド部分が開口した、その厚さが $20\mu\text{m}$ のソルダーレジスト層（有機樹脂絶縁層）14を形成した。

## 【0083】



(18)次に、ソルダーレジスト層（有機樹脂絶縁層）14を形成した基板を、塩化ニッケル（ $2.3 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ ）、次亜リン酸ナトリウム（ $2.8 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ ）、クエン酸ナトリウム（ $1.6 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ ）を含む  $\text{pH} = 4.5$  の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ  $5 \mu\text{m}$  のニッケルめっき層15を形成した。さらに、その基板をシアン化金カリウム（ $7.6 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ ）、塩化アンモニウム（ $1.9 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ ）、クエン酸ナトリウム（ $1.2 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ ）、次亜リン酸ナトリウム（ $1.7 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ ）を含む無電解めっき液に  $80^\circ\text{C}$  の条件で7.5分間浸漬して、ニッケルめっき層15上に、厚さ  $0.03 \mu\text{m}$  の金めっき層16を形成した。

【0084】

(19)この後、ソルダーレジスト層14の開口に半田ペーストを印刷して、 $200^\circ\text{C}$  でリフローすることにより半田バンプ17を形成し、半田バンプ17を有する多層配線プリント基板を製造した（図5（c）参照）。

【0085】

（実施例2）

A. 無電解めっき用接着剤の調製（上層用接着剤）、無電解めっき用接着剤の調製（下層用接着剤）、および、樹脂充填材の調製は、実施例1と同様に行った。

【0086】

B. プリント配線板の製造方法

(1) 厚さ  $1.0 \text{mm}$  のガラスエポキシ樹脂またはBT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂からなる基板1の両面に  $18 \mu\text{m}$  の銅箔8がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした（図6（a）参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、無電解めっき処理を施し、パターン状にエッチングすることにより、基板1の両面に下層導体回路4とスルーホール9を形成した。

【0087】

(2) スルーホール9および下層導体回路4を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、 $\text{NaOH}$ （ $10 \text{g/l}$ ）、 $\text{NaClO}_2$ （ $40 \text{g/l}$ ）、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ （6

g / 1) を含む水溶液を黒化浴 (酸化浴) とする黒化处理、および、NaOH (10 g / 1)、 $\text{NaBH}_4$  (6 g / 1) を含む水溶液を還元浴とする還元処理を行い、そのスルーホール 9 を含む下層導体回路 4 の全表面に粗化面 4 a、9 a を形成した (図 6 (b) 参照)。

【0088】

(3) 上記 C に記載した樹脂充填材を調製した後、下記の方法により調製後 24 時間以内に、スルーホール 9 内、および、基板 1 の片面の導体回路非形成部と導体回路 4 の外縁部とに樹脂充填材 10 の層を形成した。

すなわち、まず、スキージを用いてスルーホール内に樹脂充填材を押し込んだ後、100℃、20 分の条件で乾燥させた。次に、導体回路非形成部に相当する部分が開口したマスクを基板上に載置し、スキージを用いて凹部となっている導体回路非形成部に樹脂充填材 10 の層を形成し、100℃、20 分の条件で乾燥させた (図 6 (c) 参照)。

【0089】

(4) 上記 (3) の処理を終えた基板の片面を、#600 のベルト研磨紙 (三共理化学製) を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン 4 の表面やスルーホール 9 のランド表面に樹脂充填剤 10 が残らないように研磨し、次いで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。

次いで、100℃で 1 時間、120℃で 3 時間、150℃で 1 時間、180℃で 7 時間の加熱処理を行って樹脂充填剤 10 を硬化した。

【0090】

このようにして、スルーホール 9 や導体回路非形成部に形成された樹脂充填材 10 の表層部および下層導体回路 4 の表面を平坦化し、樹脂充填材 10 と下層導体回路 4 の側面 4 a とが粗化面を介して強固に密着し、またスルーホール 9 の内壁面 9 a と樹脂充填材 10 とが粗化面を介して強固に密着した絶縁性基板を得た (図 6 (d) 参照)。

【0091】

(5) 上記基板を水洗、酸性脱脂した後、ソフトエッチングし、次いで、エッチン

グ液を基板の両面にスプレーで吹きつけて、下層導体回路4の表面とスルーホール9のランド表面と内壁とをエッチングすることにより、下層導体回路4の全表面に粗化面4a、9aを形成した(図7(a)参照)。エッチング液として、イミダゾール銅(II) 錯体10重量部、グリコール酸7重量部、塩化カリウム5重量部からなるエッチング液(メック社製、メックエッチボンド)を使用した。

## 【0092】

(6) 基板の両面に、下層用の無電解めっき用接着剤(粘度:  $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ )を調製後24時間以内にロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、 $60^\circ\text{C}$ で30分の乾燥を行った。次いで、上層用の無電解めっき用接着剤(粘度:  $7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ )を調製後24時間以内にロールコータを用いて塗布し、同様に水平状態で20分間放置してから、 $60^\circ\text{C}$ で30分の乾燥を行い、厚さ $35 \mu\text{m}$ の無電解めっき用接着剤の層2a、2bを形成した(図7(b)参照)。

## 【0093】

(7) 上記(6)で無電解めっき用接着剤の層2a、2bを形成した基板1の両面に、遮光インクによって直径 $85 \mu\text{m}$ の黒円が描画されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により $3000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 強度で露光した。その後、 $100^\circ\text{C}$ で1時間、 $120^\circ\text{C}$ で1時間、 $150^\circ\text{C}$ で3時間の加熱処理を施し、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた直径 $85 \mu\text{m}$ のバイアホール用開口6を有する厚さ $35 \mu\text{m}$ の層間樹脂絶縁層2を形成した(図7(c)参照)。なお、バイアホールとなる開口には、スズめっき層を部分的に露出させた。

## 【0094】

(8) バイアホール用開口6を形成した基板を、クロム酸を含む溶液に19分間浸漬し、層間樹脂絶縁層2の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去することにより、層間樹脂絶縁層2の表面を粗面(深さ $6 \mu\text{m}$ )とし、その後、中和溶液(シブレイ社製)に浸漬してから水洗いした(図7(d)参照)。

さらに、粗面化处理した該基板の表面に、パラジウム触媒(アトテック製)を付与することにより、層間樹脂絶縁層2の表面およびバイアホール用開口6の内壁面に触媒核を付着させた。

## 【0095】

(9) 次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ  $0.6 \sim 1.2 \mu\text{m}$  の無電解銅めっき膜 12 を形成した (図 8 (a) 参照)。

〔無電解めっき水溶液〕

$\text{NiSO}_4$	0.003 mol/l
酒石酸	0.200 mol/l
硫酸銅	0.030 mol/l
$\text{HCHO}$	0.050 mol/l
$\text{NaOH}$	0.100 mol/l
$\alpha, \alpha'$ -ピピリジル	40 mg/l
ポリエチレングリコール (PEG)	0.10 g/l

〔無電解めっき条件〕

35℃の液温で40分

【0096】

(10) 市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜 12 に熱圧着することにより貼り付け、マスクを載置して、 $100 \text{ mJ/cm}^2$  で露光した後、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ  $15 \mu\text{m}$  のめっきレジスト 3 を設けた (図 8 (b) 参照)。

【0097】

(11) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ  $15 \mu\text{m}$  の電解銅めっき膜 13 を形成した (図 8 (c) 参照)。

〔電解めっき水溶液〕

硫酸	2.24 mol/l
硫酸銅	0.26 mol/l
添加剤	19.5 ml/l

(アトテックジャパン社製、カパラシドHL)

〔電解めっき条件〕

電流密度	1 A/dm <sup>2</sup>
時間	65 分

温度  $22 \pm 2$  °C

【0098】

(12)めっきレジスト3を5% KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト3下の無電解めっき膜12を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜12と電解銅めっき膜13からなる厚さ $18\mu\text{m}$ の導体回路（バイアホール7を含む）5を形成した（図8（d）参照）。

【0099】

(13)上記（5）～（12）の工程を繰り返すことにより、さらに上層の層間樹脂絶縁層と導体回路とを形成し、多層配線板を得た。但し、表層の粗化面には、Sn置換などにより被覆層は形成しなかった（図9（a）～図10（b）参照）。

(14)次に、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）に60重量%の濃度になるように溶解させた、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量：4000）46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル社製、商品名：エピコート1001）15.0重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成社製、商品名：2E4MZ-CN）1.6重量部、感光性モノマーである多価アクリルモノマー（日本化薬社製 R604）3重量部、同じく多価アクリルモノマー（共栄社化学社製 DPE6A）1.5重量部、無機フィラーとして、球状シリカで平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のもの10重量部、分散系消泡剤（サンノブコ社製、S-65）0.71重量部を容器にとり、攪拌、混合して混合組成物を調製し、この混合組成物に対して光重合開始剤としてベンゾフェノン（関東化学社製）2.0重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学社製）0.2重量部を加えることにより、粘度を $25^{\circ}\text{C}$ で $2.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ に調整したソルダーレジスト樹脂組成物を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器社製、DVL-B型）で60rpmの場合はローターNo. 4、6rpmの場合はローターNo. 3によった。

【0100】

(15)次に、多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を $20\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、 $70^{\circ}\text{C}$ で20分間、 $70^{\circ}\text{C}$ で30分間の条件で乾燥処理を行った後

、ソルダーレジスト開口部のパターンが描画された厚さ 5 mm のフォトマスクフィルムをソルダーレジスト層に密着させ、 $1000 \text{ mJ/cm}^2$  の紫外線で露光し、DMTG 溶液で現像処理し、 $200 \mu\text{m}$  の直径の開口を形成した。

そして、さらに、 $80^\circ\text{C}$  で 1 時間、 $100^\circ\text{C}$  で 1 時間、 $120^\circ\text{C}$  で 1 時間、 $150^\circ\text{C}$  で 3 時間の条件で加熱処理してソルダーレジスト層を硬化させ、開口を有し、その厚さが  $20 \mu\text{m}$  のソルダーレジスト層 14 を形成した。

【0101】

(16) その後、過硫酸ナトリウムを主成分とするエッチング液を毎分  $2 \mu\text{m}$  程度のエッチング速度になるように濃度を調整した後、このエッチング液に上記工程を経た基板を 1 分間浸漬し、表面の平均粗度 (Ra) を  $1 \mu\text{m}$  とした。

(17) 次に、上記粗化処理を行った基板を、塩化ニッケル ( $2.3 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ )、次亜リン酸ナトリウム ( $2.8 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ )、クエン酸ナトリウム ( $1.6 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ ) を含む  $\text{pH}=4.5$  の無電解ニッケルめっき液に 20 分間浸漬して、開口部に厚さ  $5 \mu\text{m}$  のニッケルめっき層 15 を形成した。さらに、その基板をシアン化金カリウム ( $7.6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ )、塩化アンモニウム ( $1.9 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ )、クエン酸ナトリウム ( $1.2 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ )、次亜リン酸ナトリウム ( $1.7 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ ) を含む無電解めっき液に  $80^\circ\text{C}$  の条件で 7.5 分間浸漬して、ニッケルめっき層 15 上に、厚さ  $0.03 \mu\text{m}$  の金めっき層 16 を形成した。

【0102】

(18) この後、ソルダーレジスト層 14 の開口部に半田ペーストを印刷して、 $200^\circ\text{C}$  でリフローすることにより半田バンプ 17 を形成し、半田 17 を有する多層配線プリント基板を製造した (図 10 (c) 参照)。

【0103】

(実施例 3)

(16) のソルダーレジスト樹脂組成物を調製する工程において、さらに、エラストマーとして、末端エポキシ化ポリブタジエン 7 重量部を添加したほかは、実施例 1 と同様にして、多層プリント配線板を製造した。

【0104】

(実施例 4)

(14)のソルダーレジスト樹脂組成物を調製する工程において、さらに、エラストマーとして、末端エポキシ化ポリブタジエン 7 重量部を添加したほかは、実施例 2 と同様にして、多層プリント配線板を製造した。

【0 1 0 5】

(比較例 1)

無機フィラーが添加されていないほかは、実施例 1 と同様の割合で樹脂層を含むソルダーレジスト樹脂組成物を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、プリント配線板を得た。

【0 1 0 6】

(比較例 2)

無機フィラーが添加されていないほかは、実施例 2 と同様の割合で樹脂層を含むソルダーレジスト樹脂組成物を使用した以外は、実施例 2 と同様にして、プリント配線板を得た。

以上、上記実施例 1～4 および比較例 1～2 で得られたプリント配線板について、相対湿度 8 5 %、1 3 0℃の雰囲気下で 3 0 0 時間放置する信頼性試験を行った後、半田バンプ部分を顕微鏡で観察した。

また、上記試験後のプリント配線板をカッターで切断し、ソルダーレジスト層の部分を顕微鏡で観察した。

【0 1 0 7】

また、－6 5℃の雰囲気下に 3 分維持した後、1 3 0℃の雰囲気下で 3 分維持するサイクルを 2 0 0 0 回繰り返すヒートサイクル試験を行い、その後、これらプリント配線板をカッターで切断し、ソルダーレジスト層にクラック等が発生していないかを観察した。

【0 1 0 8】

その結果、実施例 1～4 で得られたプリント配線板では、クラックや剥離の発生は見られず、半田バンプの損傷や破壊も見られなかったが、比較例 1～2 で得られたプリント配線板では、信頼性試験後にソルダーレジスト層にクラックが発生していることがわかった。また、半田バンプの損傷も見られた。

また、ヒートサイクル試験に関し、実施例 1～4 で得られたプリント配線板ではクラック等が観察されなかったが、比較例 1～2 で得られたプリント配線板では、クラックが観察された。

【0 1 0 9】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明のプリント配線板によれば、プリント配線板のソルダーレジスト層が無機フィラーを含有しているので、線膨張係数が低下し、プリント配線板の製造工程や該プリント配線板に I C チップ等の電子部品を搭載した後等において、ソルダーレジスト層と他の部分との熱膨張差に起因するクラック等の発生を防止することができる。

【0 1 1 0】

また、本発明のソルダーレジスト樹脂組成物によれば、該ソルダーレジスト樹脂組成物は、無機フィラーを含有しているので、このソルダーレジスト樹脂組成物を使用することにより、プリント配線板に無機フィラーを含有するソルダーレジスト層を形成することができ、その結果、プリント配線板の製造工程等において、ソルダーレジスト層と他の部分との熱膨張差に起因するクラック等の発生を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) ～ (d) は、本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 2】

(a) ～ (d) は、本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 3】

(a) ～ (d) は、本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 4】

(a) ～ (c) は、本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図であ



る。

【図 5】

(a) ～ (c) は、本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 6】

(a) ～ (d) は、本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 7】

(a) ～ (d) は、本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 8】

(a) ～ (d) は、本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 9】

(a) ～ (c) は、本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【図 1 0】

(a) ～ (c) は、本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 a、2 b 無電解めっき用接着剤層
- 2 層間樹脂絶縁層
- 4 下層導体回路
- 4 a 粗化面
- 5 上層導体回路
- 6 バイアホール用開口
- 7 バイアホール
- 8 銅箔

9 スルーホール

9 a 粗化面

1 0 樹脂充填材

1 1 粗化層

1 2 無電解めっき層

1 3 電解めっき層

1 4 ソルダーレジスト層

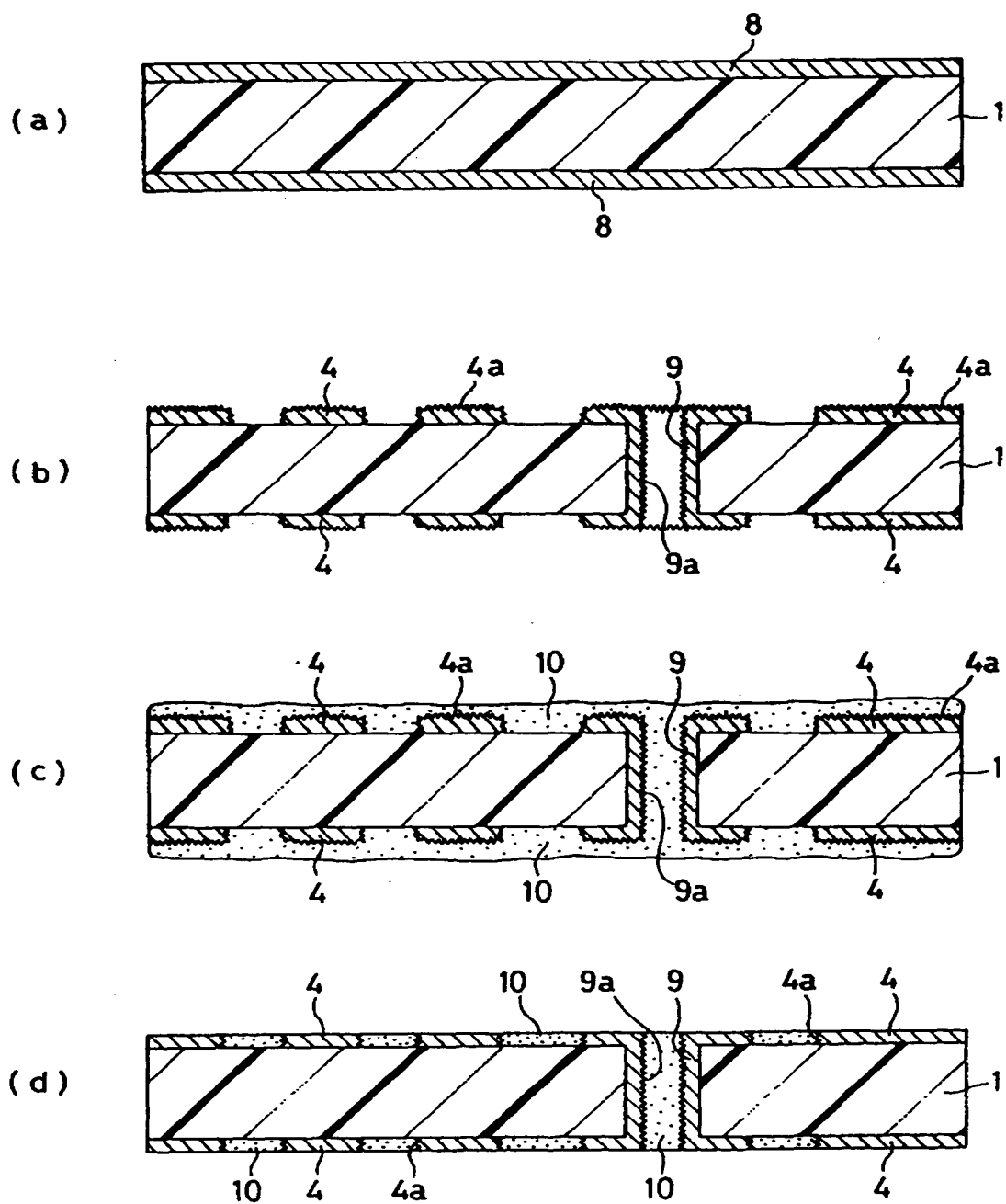
1 5 ニッケルめっき膜

1 6 金めっき膜

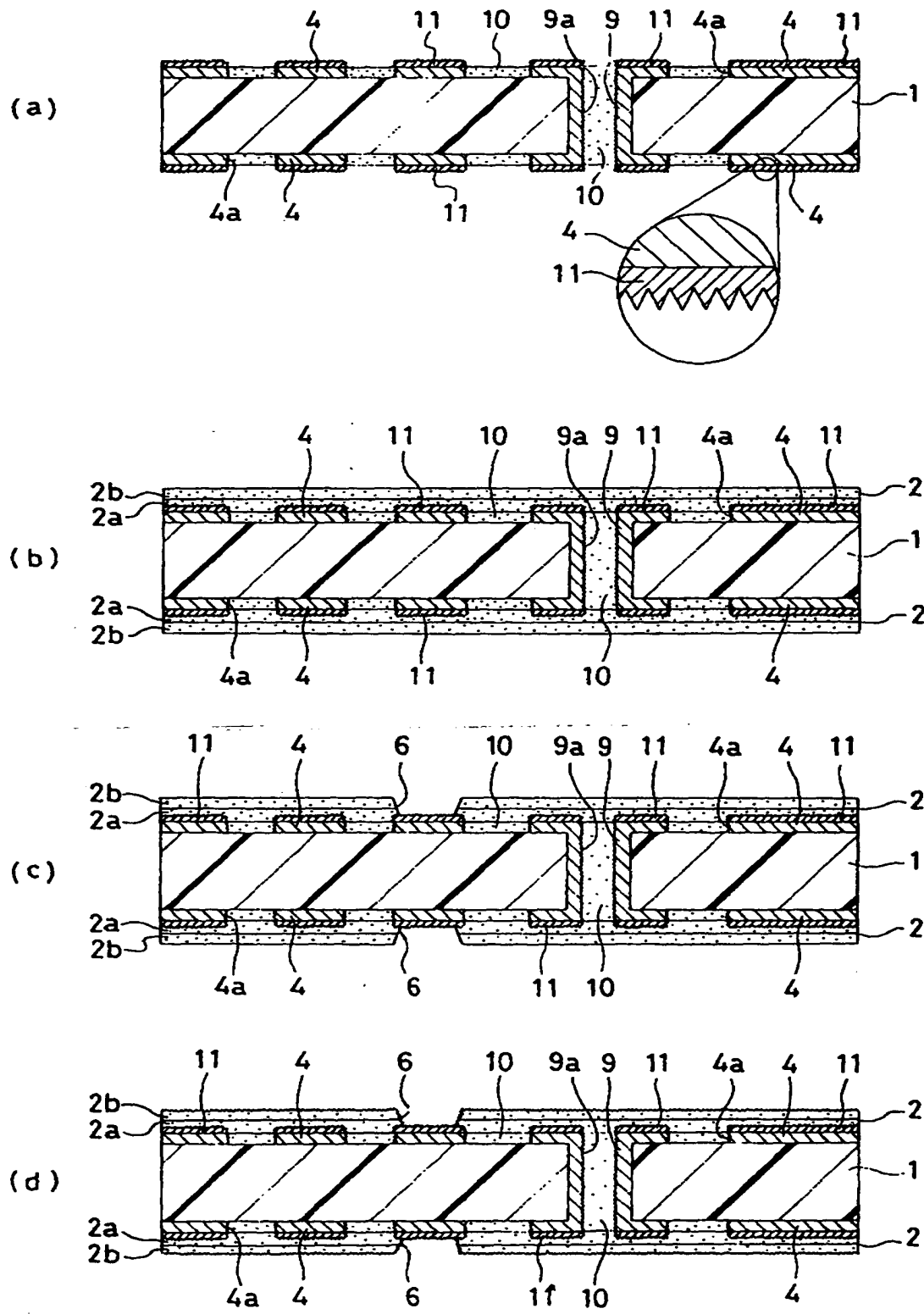
1 7 ハンダバンプ

【書類名】 図面

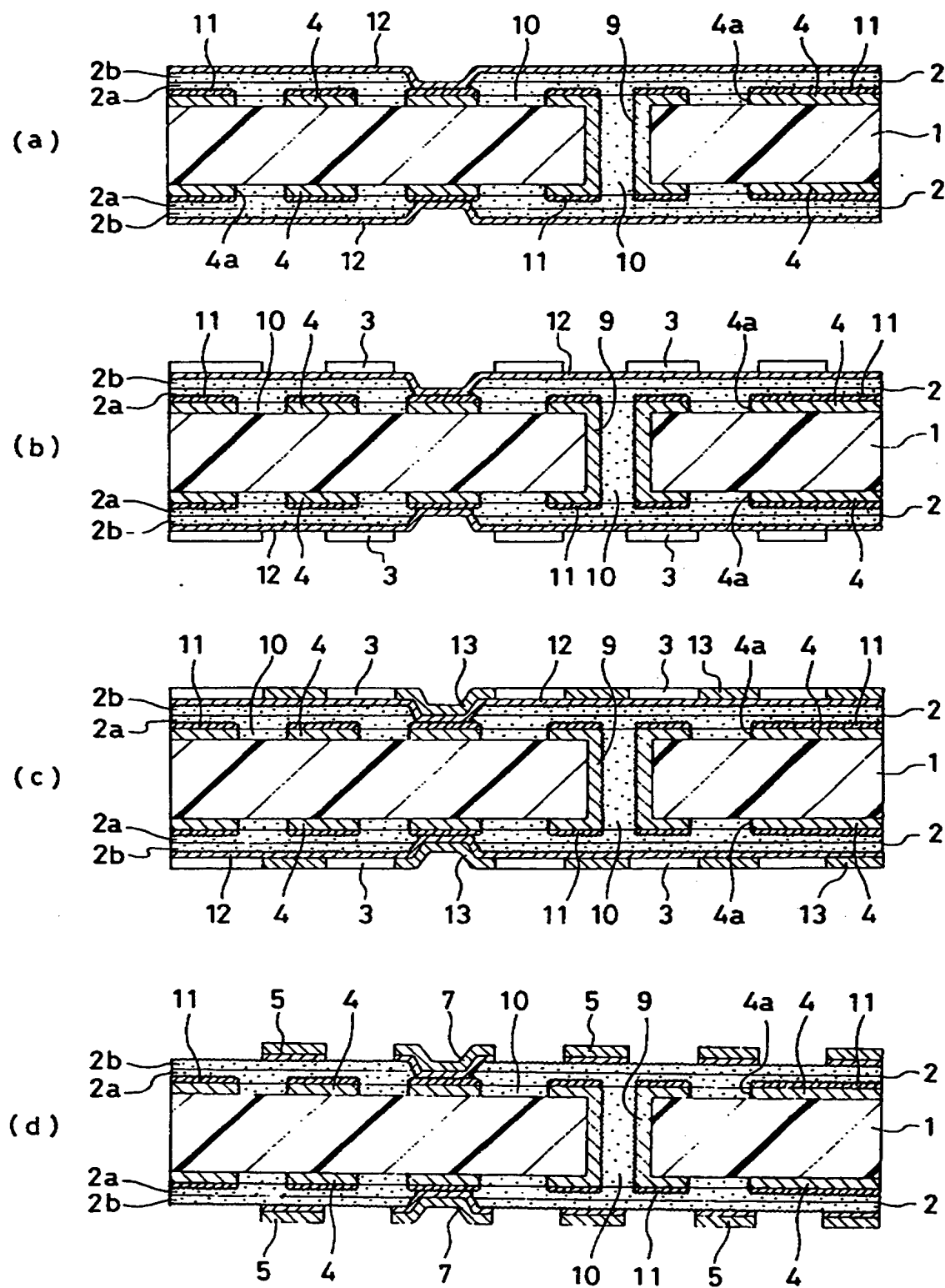
【図 1】



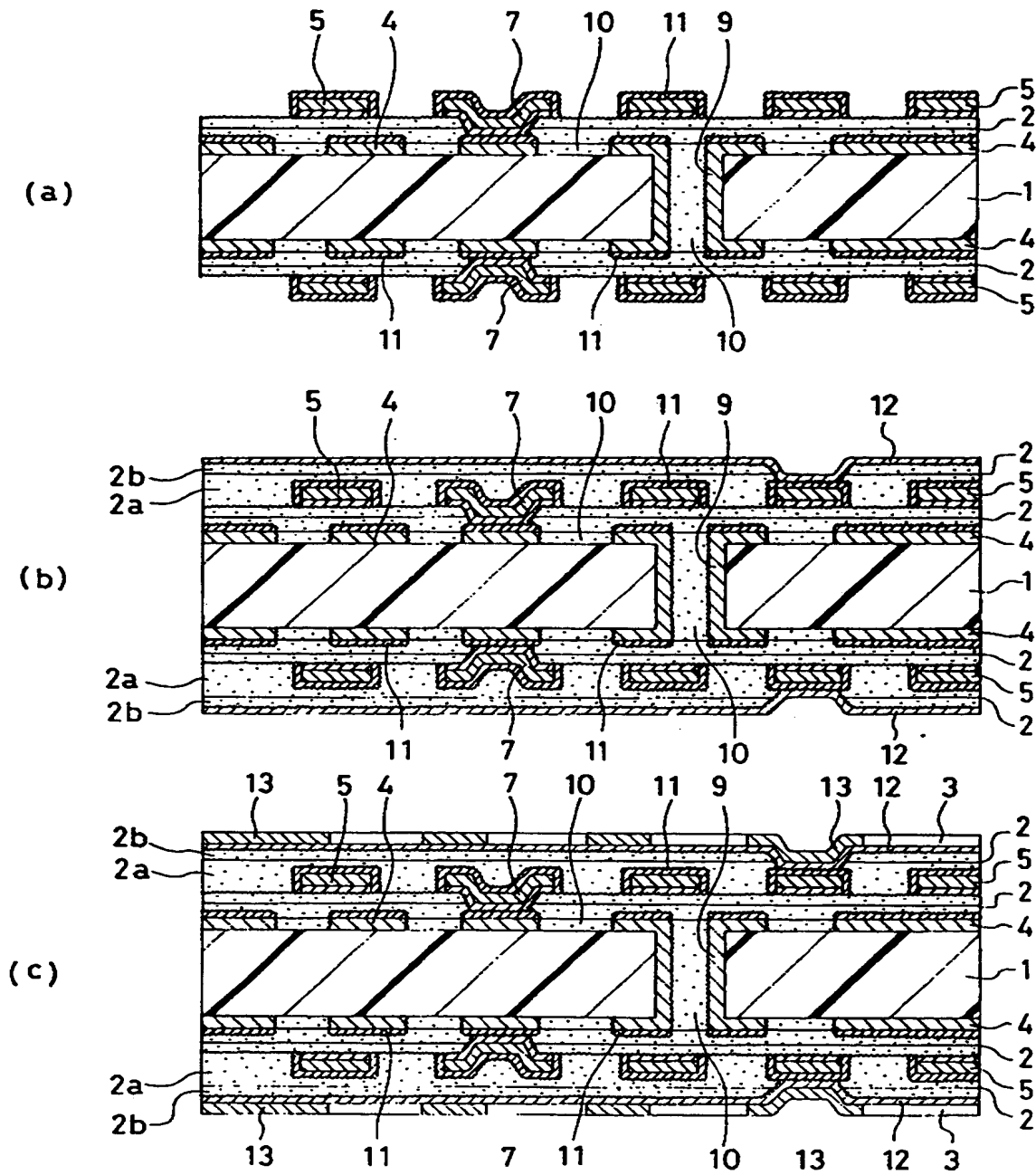
【図2】



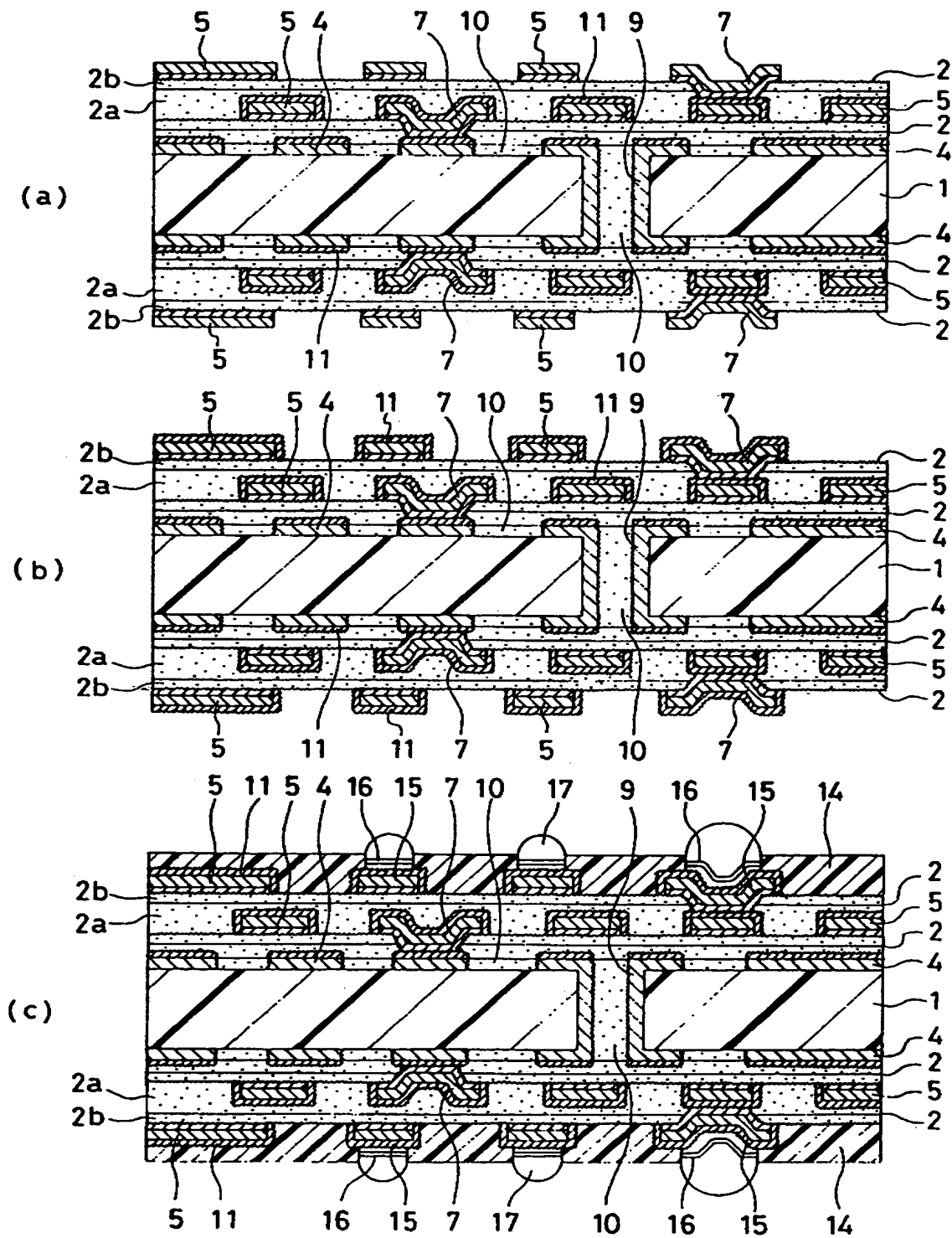
【図 3】



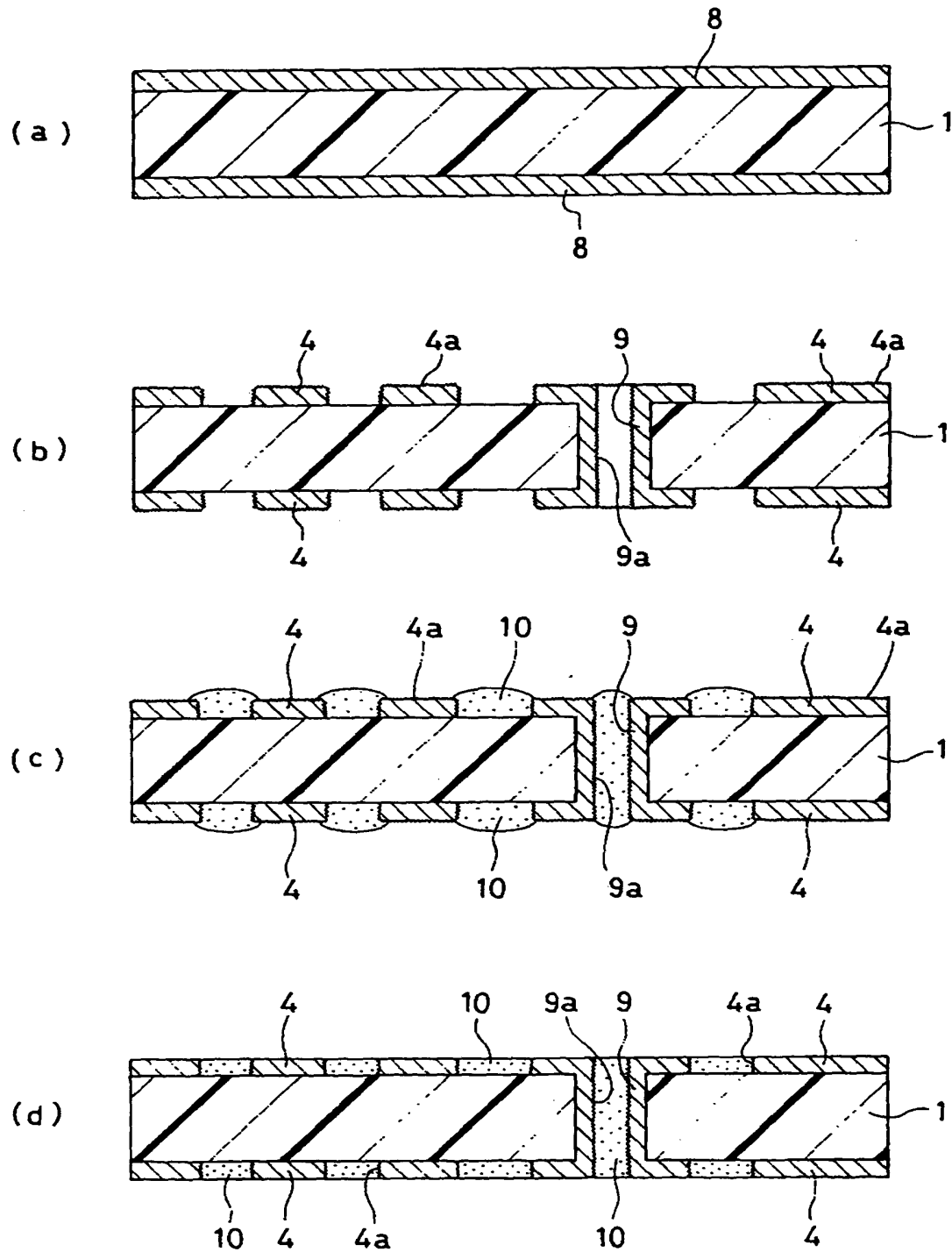
【図 4】



【図5】

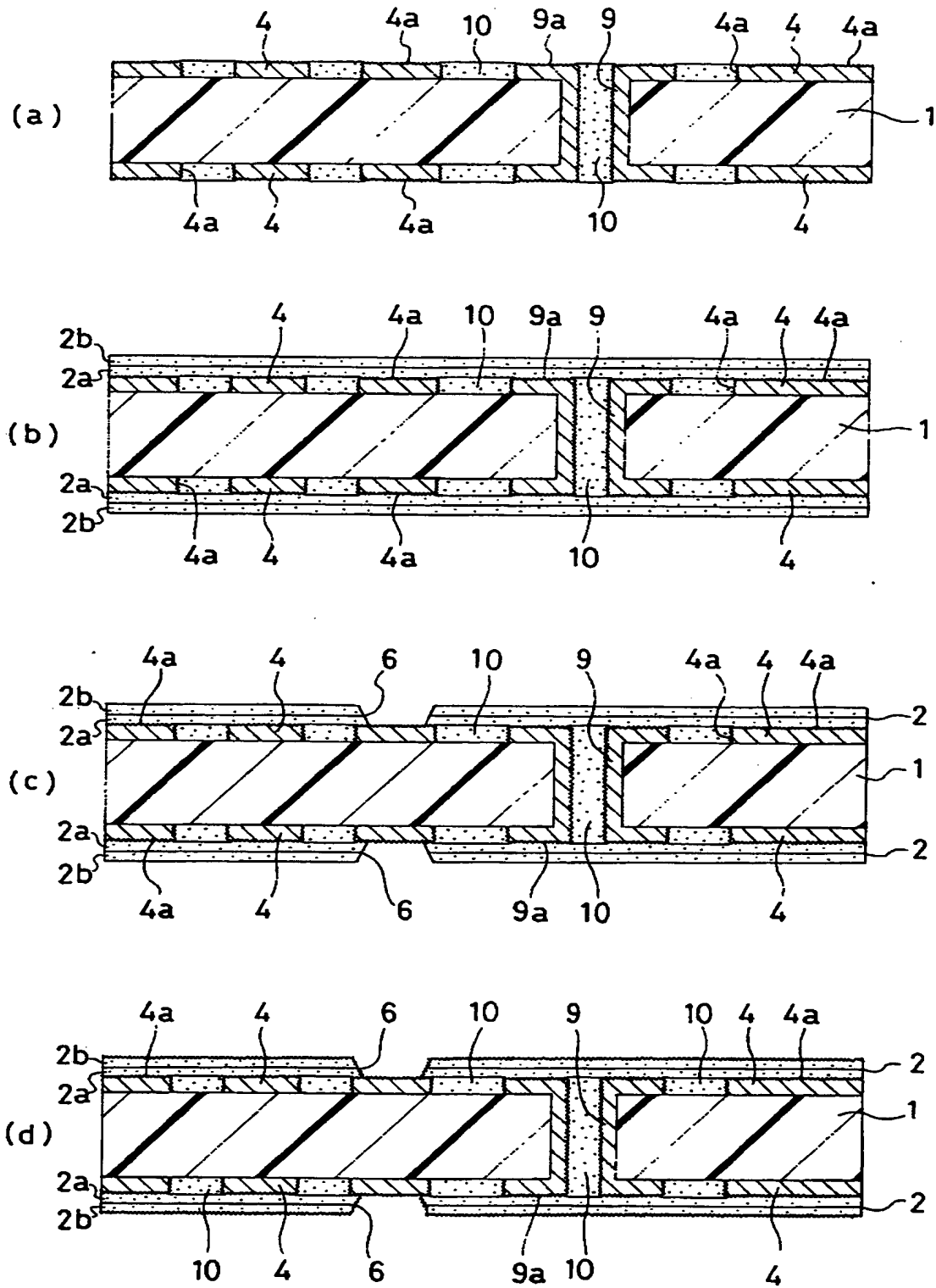


【図 6】

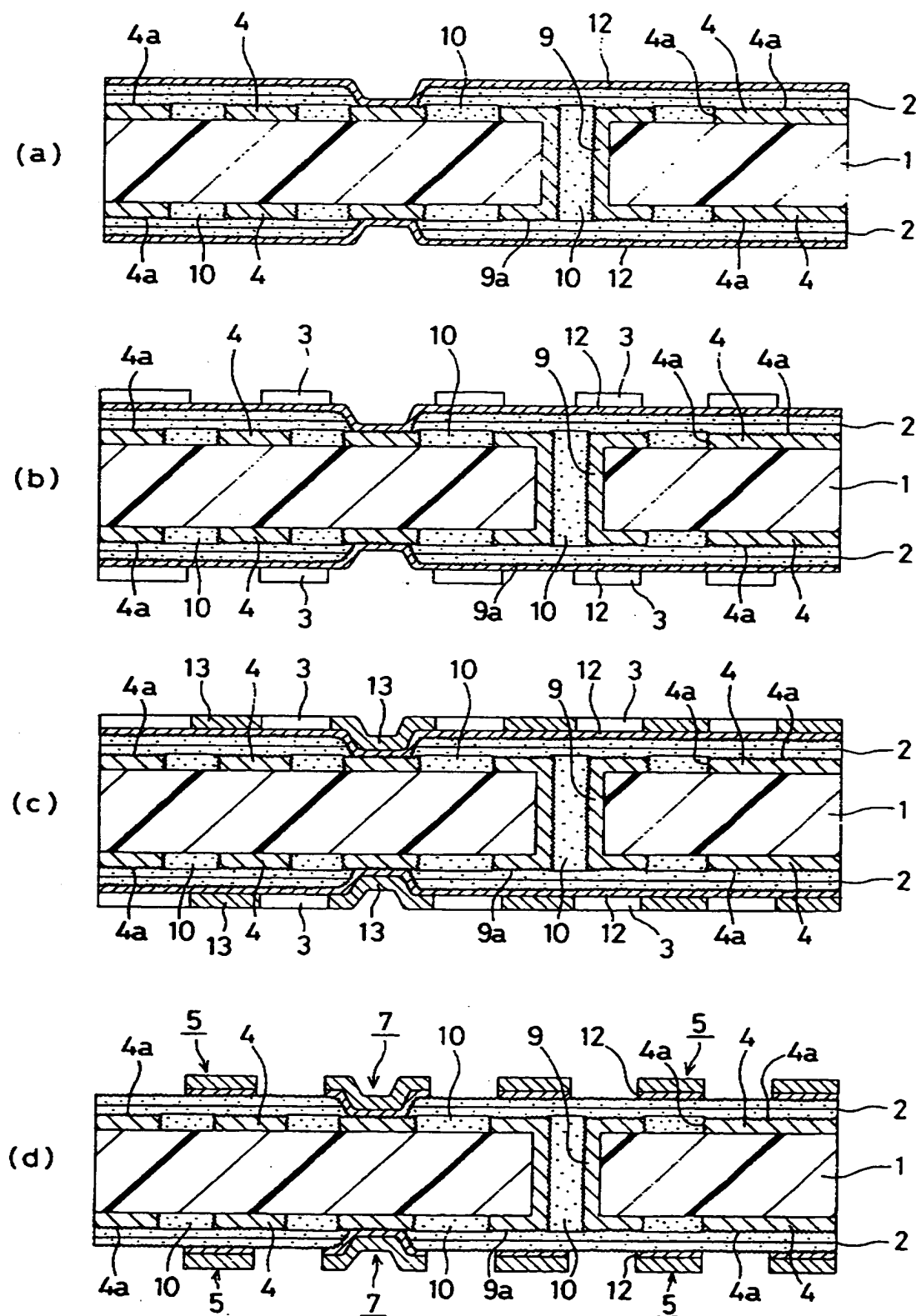




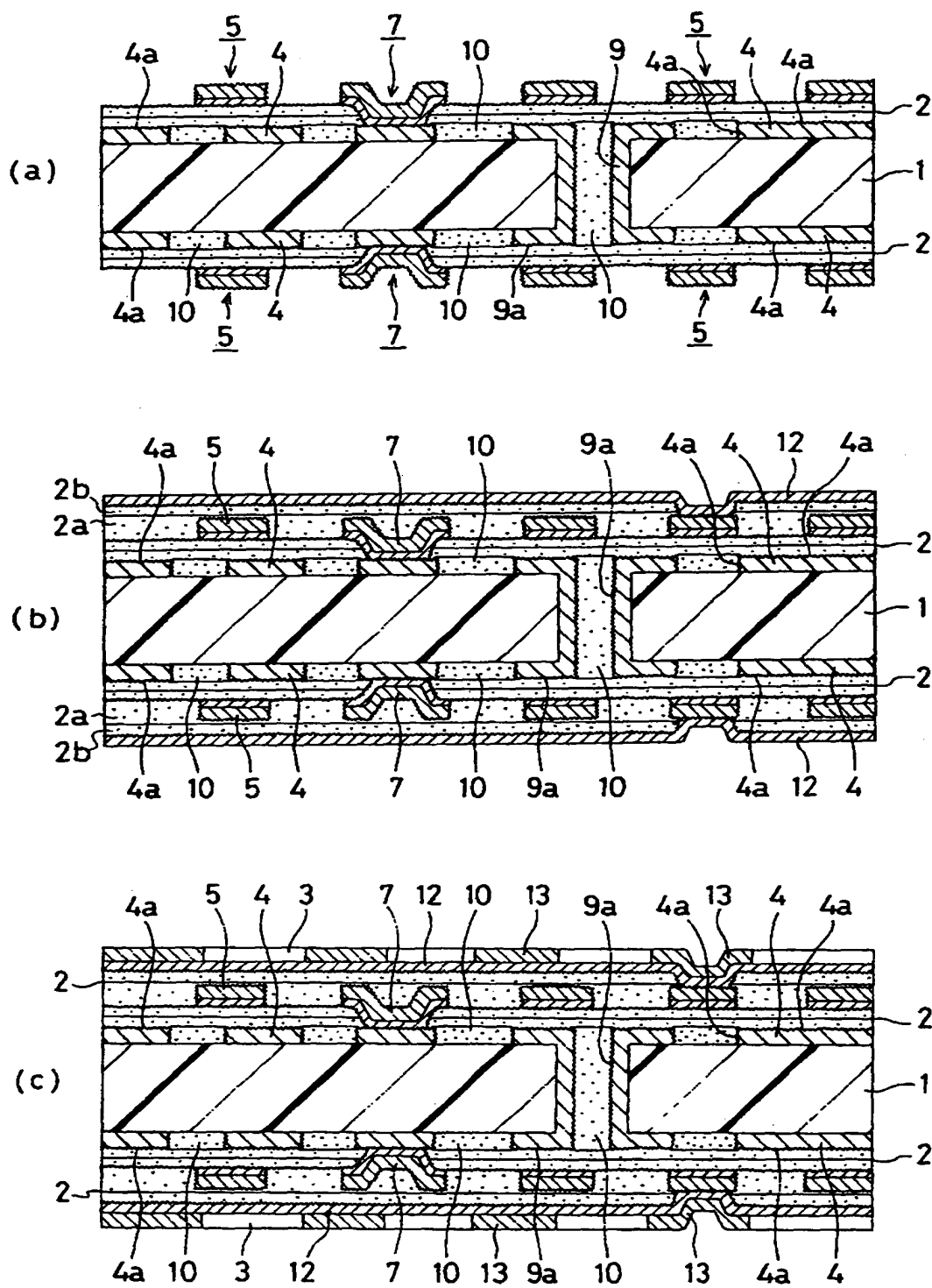
【図 7】



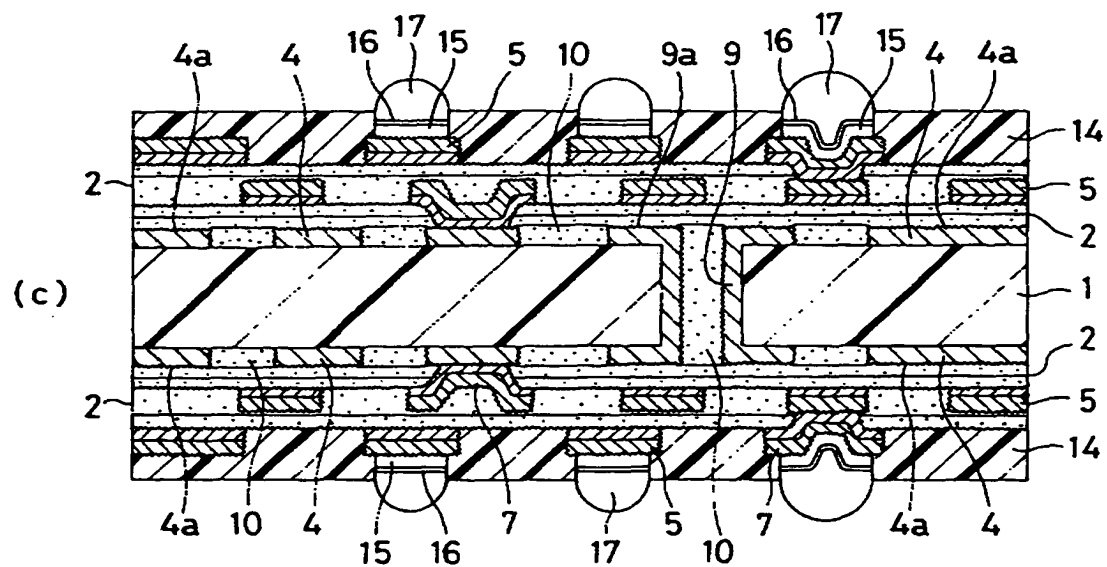
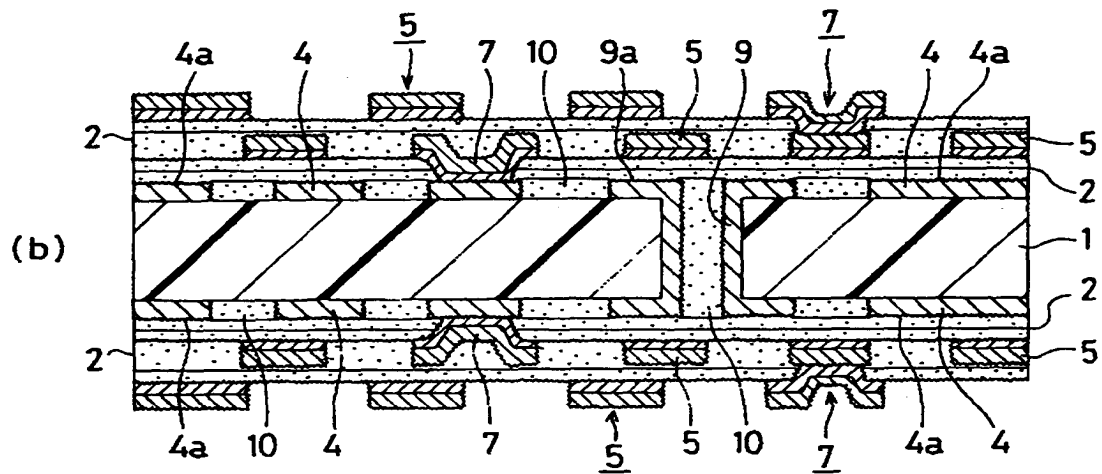
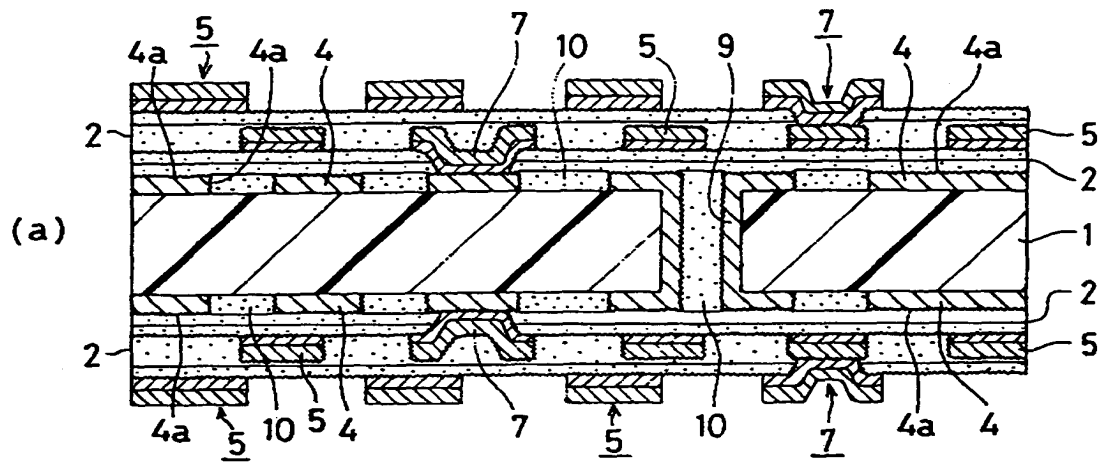
【図 8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プリント配線板の製造工程や該プリント配線板に I Cチップ等の電子部品を搭載した後において、ソルダーレジスト層と他の部分との熱膨張差に起因するクラック等の発生のないプリント配線板を提供すること。

【解決手段】 基板上に少なくとも導体回路が 1 層形成され、最上層にソルダーレジスト層が形成されたプリント配線板であって、前記ソルダーレジスト層は、無機フィラーを含有していることを特徴とするプリント配線板。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第228852号
受付番号	59900784677
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成11年 8月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 8月12日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000158]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地  
氏 名 イビデン株式会社

4

5

6

7

8

9